

ELECTRODE-ANALYTICAL PROPERTIES OF PVC-MEMBRANES BASED ON TRIPLE METAL-POLYMERIC COMPLEXES

Katerina V. Matorina, Tetyana S. Chmilenko, Fedor O. Chmilenko
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

Abstract

The influence of the nature of the electrode-active substances (EAS), the composition of the external and internal solutions on the formation of the analytical signal of polyvinylchloride (PVC)-membranes based on associates and triple metal-polymeric complexes (TMPC) was established. Dehumidification of synthesized membranes increases with the content of polyvinylpyrrolidone (PVP). The value of the swelling degree is more than two times greater for membranes, which contain as EAS TMPC, relative to membranes based on associates. The value of water absorption of membranes is determined by the nature of EAS. They formed a series of increasing of the swelling degree such as associate < background membrane < TMPC. Swelling of the background membrane is explained by the physical sorption of water molecules on the surface of plasticized membrane. Hydration of PVP macromolecules varies with the introduction of metal ions, macromolecules unit undergoes a conformational transition. PVP macromolecules form tunnels or cavities where complex particles distributed and additional water accumulated through the second coordination layer. Constructed sensors based on TMPC have slope of electrode function equal to 25 mV/pC. Linear dependence of potential on the polymer concentration is observed in the range of 5–7 pC units. Sensors based on associates have slope of the electrode function of 20–25 mV/pC that can be varied depending on the nature of the EAS. Working range is 4–8 pC. Response time of sensor is less than 1 min. The optimal time for conditioning of the synthesized PVC membrane is 24 hours. Potentiometric sensors have been developed for the determination of residual amounts of low molecular PVP which is a food additive E 1201 commonly used for thickening, stabilizing and clarifying of food products. The content of PVP was determined in real objects (apple juice, beer, red wine and cognac) with using the polyvinylpyrrolidone sensors ($S_r < 0.08$). The advantages of the proposed technique of direct potentiometric determination of food additives E-1201 are following: the low limit of detection ($1 \cdot 10^{-8}$ M), rapidity (2–5 min) and the absence of complex stages of sample preparation. Developed potentiometric sensors can be used in laboratories for food control, in particular, alcoholic and soft drinks, the content of the food additive such as E-1201.

Keywords: triple metal-polymeric complex; polyvinylpyrrolidone; apple juice; beer; wine; brandy.

ЭЛЕКТРОДНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВХ-МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Екатерина В. Маторина, Татьяна С. Чмиленко, Федор А. Чмиленко
Днепропетровский национальный университет Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина

Аннотация

Установлено влияние природы электродно-активного вещества (ЭАВ), состава внешнего и внутреннего растворов на формирование аналитического сигнала поливинилхлоридных (ПВХ)-мембран на основе ассоциатов и тройных металло-полимерных комплексов (ТМПК). Влагопоглощение синтезированных мембран возрастает с увеличением содержания поливинилпирролидона (ПВПД). Для мембран, которые содержат в качестве ЭАВ ТМПК значение степени набухания является большим почти в 2 раза относительно мембран на основе ассоциатов. Значение влагопоглощения мембран обусловлено природой ЭАВ. По увеличению степени набухания они образуют ряд ассоциат < фоновая мембрана < ТМПК. Набухание фоновой мембраны объясняется физической сорбцией молекул воды поверхностью пластифицированной мембраны. При введении ионов металлов изменяется гидратация макромолекулы ПВПД, звено макромолекулы претерпевает конформационный переход. Макромолекулы ПВПД образуют туннели или полости, где распределяются комплексные частицы и аккумулируется дополнительная вода за счет второго координационного слоя. Изготовленные сенсоры на основе ТМПК имеют крутизну электродной функции 25 мВ/рС, линейная зависимость потенциала от концентрации полимера наблюдается в интервале 5–7 рС. Сенсоры на основе ассоциатов имеют крутизну электродной функции 20–25 мВ/рС в зависимости от природы ЭАВ, рабочий диапазон 4–8 рС. Время отклика сенсоров не превышает 1 мин. Оптимальное время кондиционирования синтезированных ПВХ-мембран составляет 24 ч. Разработаны потенциометрические сенсоры для определения остаточных количеств низкомолекулярного ПВПД, который является пищевой добавкой Е 1201, которую используют для загустевания, стабилизации и осветления пищевых продуктов. Проведено определение содержания ПВПД в реальных объектах (яблочный сок, пиво, красное вино и коньяк) с использованием изготовленных поливинилпирролидоновых сенсоров ($S_r < 0.08$). К достоинствам предложенной методики прямого потенциометрического определения пищевой добавки Е-1201 следует отнести низкий предел определения ($1 \cdot 10^{-8}$ М), экспрессность (2–5 мин.) и отсутствие сложных этапов пробоподготовки. Разработанные потенциометрические сенсоры можно использовать в лабораториях для контроля качества пищевых продуктов, в частности алкогольных и безалкогольных напитков, на содержание пищевой добавки Е-1201.

Ключевые слова: тройной металло-полимерный комплекс; поливинилпирролидон; яблочный сок; пиво; вино; коньяк.

ЕЛЕКТРОДНО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПВХ-МЕМБРАН НА ОСНОВІ ПОТРІЙНИХ МЕТАЛО-ПОЛІМЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ

Анотація

Встановлений вплив природи електродно-активної речовини (ЕАР), складу зовнішнього та внутрішнього розчинів на формування аналітичного сигналу полівінілхлоридних (ПВХ)-мембран на основі асоціатів та потрійних метало-полімерних комплексів (ПМПК). Вологопоглинання синтезованих мембран зростає зі збільшенням вмісту полівінілпіролідону (ПВПД). Для мембран, які містять у якості ЕАР ПМПК, значення ступеня набухання є більшим майже у 2 рази відносно мембран на основі асоціатів. Значення вологопоглинання мембран обумовлено природою ЕАР, за збільшенням ступеню набухання вони утворюють ряд асоціат < фонові мембрана < ПМПК. Набухання фонові мембрани, пояснюється фізичною сорбцією молекул води поверхнею пластифікованої мембрани. При введенні іонів металів змінюється гідратація макромолекули ПВПД, ланка макромолекули зазнає конформаційних перетворень. Макромолекули ПВПД створюють тунелі або порожнини, де розміщуються комплексні частинки та акумулюється додаткова вода за рахунок другого координаційного шару. Виготовлені сенсори на основі ПМПК мають крутизну електродної функції 25 мВ/рС та лінійна залежність потенціалу від концентрації полімеру спостерігається в інтервалі 5–7 рС. Сенсори на основі асоціатів мають крутизну електродної функції 20–25 мВ/рС залежно від природи ЕАР, робочий діапазон 4–8 рС. Час відгуку сенсорів не перевищує 1 хвилини. Оптимальний час кондиціонування синтезованих ПВХ-мембран становить 24 години. Розроблені потенціометричні сенсори для визначення залишкових кількостей низькомолекулярного ПВПД, який є харчовою добавкою Е 1201, що використовують для загущення, стабілізації та освітлення харчових продуктів. Проведене визначення вмісту ПВПД в реальних об'єктах (яблучний сік, пиво, червоне вино та коньяк) з використанням виготовлених сенсорів ($S_T < 0.08$). До переваг запропонованої методики прямого потенціометричного визначення харчової добавки Е-1201 слід віднести: низьку межу визначення ($1 \cdot 10^{-8}$ М), експресність (2–5 хв) та відсутність складних етапів пробопідготовки. Розроблені потенціометричні сенсори можна використовувати у лабораторіях для контролю якості харчових продуктів, зокрема алкогольних та безалкогольних напоїв, на вміст харчової добавки Е-1201.

Ключові слова: потрійний метало-полімерний комплекс; полівінілпіролідон; яблучний сік; пиво; вино; коньяк.

Вступ

Контроль якості харчових продуктів – одна зі складових проблеми здорового харчування. Виділяють два основні рівні необхідної інформованості людини про сполуки, які містяться у повітрі, воді, об'єктах побуту та харчових продуктах: ступінь безпеки (відповідність санітарно-епідеміологічним нормативам) та якість (відповідність державним стандартам) [1].

У світлі вирішення задач ідентифікації та встановлення факту фальсифікації харчових продуктів особливого значення набуває розробка експрес-методик [2–4]. Перспективним з цієї точки зору є напрямок по створенню сенсорних пристроїв, які характеризуються селективністю, низькими межами виявлення, компактністю, надійністю та простотою експлуатації. Тонкі плівки на основі полівінілхлориду широко використовуються у якості пластифікованих мембран потенціометричних сенсорів для виявлення різних іонів та речовин органічної природи [2–3].

Для загущення, глазурування, підсолодження, розрихлення, стабілізації, регуляції кислотності та освітлення харчових продуктів, зокрема пива, вина та соків використовують харчову добавку Е 1201– полівінілпіролідон (ПВПД). Ефект освітлення вин досягається при зв'язуванні іонів Феруму у зразках виноматеріалів. Дозволена кількість ПВПД для обробки складає 0.01–0.05 мг/л. За ступенем впливу на організм людини ПВПД згідно з ГОСТ 12.1.007-76 відносять до 4 класу небезпеки. Потенційні ефекти: ураження нирок та дихальних шляхів, газу.

Методи визначення поліелектролітів, зокрема ПВПД, узагальнені у роботах [8, 14–16]. У якості об'єктів аналізу на вміст ПВПД розглянуті: лікарські препарати, в яких він є діючою речовиною («Гемодез-Н», «Неогемодез», «Глюконеодез», «Ентеродез», «Медихронал-Дарниця», «Neocompensan» та ін.) [6, 7, 16], біорідини (плазма крові, сеча) [7, 8], стічні води [7, 8, 10] та пиво [15]. Основними недоліками запропонованих методів є наступні: використання високотоксичних реагентів [17–20], наявність дорогого та складного апаратурного оформлення [21–26], потреба у великій кількості зразку [20, 21] та необхідність його руйнування [6, 7, 9–11, 27], заважаючий вплив білків [28, 29] та визначення певних фракцій полімеру [6, 7, 9–11, 17, 18, 30, 31].

Мета роботи – розробка потенціометричних сенсорів для визначення харчової добавки Е 1201 (ПВПД) в алкогольних та безалкогольних напоях.

Задовільні метрологічні характеристики мають мембрани на основі іонофорів, що вміщують поверхнево-активні речовини та (або) поліелектроліти [32]. При формуванні супрамолекулярних ансамблів для отримання нових ЕАР сенсорів важливу роль відіграють оптимальні співвідношення компонентів мембрани, зміна яких дозволяє отримати багатоконпонентні системи з унікальними транспортними властивостями до молекул різної природи.

Матеріали та обладнання

Для приготування ЕАР полівінілпіролідонів використовували: катіонні барвники – кристалічний фіолетовий (КФ) та сафранін Т (СТ); аніонні барвники – метиловий червоний (МЧ), фенілфлуорон (ФФ), сульфарсазен (СА), стильбазо (СБ), бромпірогалоловий червоний (БПЧ) та магнезон (МГ); полівінілпіролідон (ПВПД, $M_r \approx 8 \cdot 10^3$).

Вибір органічних реагентів та комплексів з металами проводили згідно з [8]. ЕАР представляють собою композиційні порошки на основі асоціатів катіонних або аніонних барвників з полівінілпіролідон (АС – асоціати) та потрійних металополімерних комплексів (ПМПК) аніонний барвник-ПВПД-іон металу. Композиційні порошки отримували після випаровування розчинника на повітрі при кімнатній температурі. У композитах існують супрамолекулярні взаємодії, які приводять до утворення аморфних структур.

Використовували устаткування, описане у роботі [8]. Умови отримання ЕАР потенціометричних сенсорів наведені у табл. 1. Синтез мембран проводили за методикою [7]. Фонова мембрана синтезована аналогічно, але не вміщує ЕАР.

Table 1

Conditions of synthesis of electrode-active substances for potentiometric sensors based on PVP ($M_{rPVP} \approx 8.0 \cdot 10^3$)

Таблиця 1

Умови синтезу електродно-активних речовин для потенціометричних сенсорів на основі ПВПД ($M_{rPVPD} \approx 8.0 \cdot 10^3$)

ЕАР	m*, г	Реагент:ПВПД	pH
КФ-ПВПД	0.045	10:1	2.5
КФ-ПВПД	0.061	2:1	2.0
МЧ-ПВПД	0.076	5:1	6.0
МЧ-ПВПД	0.053	5:1	2.0
СТ-ПВПД	0.033	1:1	4.0
СТ-ПВПД	0.038	1:1	10.0
Фонова мембрана	0.050	–	–
ФФ-ПВПД-Cu(II)	0.035	6:1:3	9.0
ФФ-ПВПД-Sn(II)	0.021	4:1:2	5.5
ФФ-ПВПД-U(VI)	0.032	4:1:2	9.0
СА-ПВПД-Cd(II)	0.031	2:10:1	10.2
СБ-ПВПД-Cu(II)	0.032	3:1:1	7.0
БПЧ-ПВПД-U(VI)	0.053	3:6:1	7.5
БПЧ-ПВПД-Mo(VI)	0.028	6:3:1	4.5
МГ-ПВПД-Co(II)	0.021	2:1:1	3.0

Примітка: m* – маса мембрани, г.

Методика визначення вологопоглинання ПВПД-селективних мембран описана у [8]. Зміну концентрації ПВПД у водному розчині при контакті з синтезованими мембранами визначали відповідно до [8].

Методика визначення концентрації ПВПД у водному розчині після кондиціонування. Для побудови градувального графіку у колби ємністю 25 мл вміщували 1.25 мл розчину СБ з концентрацією $4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 0.1–4.0 мл ПВПД з концентрацією 0.2 г/л, приливали 5 мл універсальної буферної суміші (рН 10.5), доводили до мітки дистильованою водою, перемішували та вимірювали оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі СФ-26 при $\lambda = 570$ нм, $l = 1$ см.

Для визначення концентрації ПВПД у розчині при кондиціонуванні синтезовану мембрану розміром 1×1 см² вміщували у розчин ПВПД ($c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) об'ємом 8 мл. Через 10 хв; 30 хв; 1.0 год; 1.5 год; 2.0 год; 2.5 год та 3.0 год вимірювали об'єм непоглиненого мембраною розчину за допомогою градувальної пробірки. У мірну колбу ємністю 25 мл вміщували аліквоту 0.5 мл розчину ПВПД; 1.25 мл розчину СБ з концентрацією $4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 5 мл універсальної буферної суміші, доводили до мітки дистильованою водою та вимірювали оптичну густину отриманого розчину на спектрофотометрі СФ-26 ($\lambda = 570$ нм, $l = 1$ см).

Коефіцієнти селективності розроблених ПВПД-сенсорів визначали методом окремих розчинів.

Для отримання електродної функції розроблених сенсорів вимірювали потенціали водних розчинів ПВПД ($M_r \approx 8.0 \cdot 10^3$). Готували серію водних розчинів ПВПД з концентраціями $1 \cdot (10^{-3} - 10^{-9})$ моль/л. Вимірювання проводили з внутрішнім водним розчином ПВПД з концентрацією 10^{-4} моль/л або приготованим на фоні електролітів (наприклад, 1 моль/л розчин KSCN: для приготування внутрішнього розчину відбирали аліквоту 2.5 мл розчину ПВПД концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, додавали 2.5 мл розчину KSCN з концентрацією 1 моль/л).

Результати та їх обговорення

Визначення вологопоглинання мембран полівінілпіролідон-селективних електродів. Наявність полівінілпіролідону (ПВПД) у композиціях приводить до значного підвищення їх гідрофільності та селективної сорбційної здатності [33]. Важливою характеристикою гідрофільних мембран є вологопоглинання, яке свідчить про їх сорбційну здатність. Функціональні групи матричного полімеру схильні до утворення водневих зв'язків з молекулами води, що забезпечує селективну проникність компонентів із розчину. Синтезовані полівінілхлоридні мембрани аналогічно до мембран на основі ПВПД [34, 35] утворюють іонопроникні канали, а карбонільні групи ПВПД є містками для перескоку молекул води углиб каналу [8]. Вологопоглинання синтезованих мембран зростає зі збільшенням вмісту ПВПД у складі ЕАР (рис. 1) аналогічно до [33].

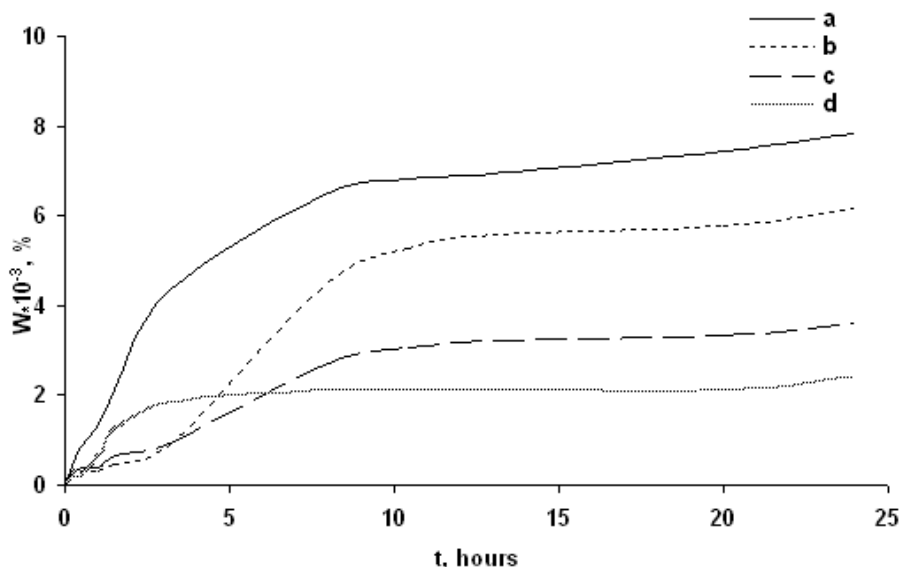


Fig. 1. Dehumidification of synthesized membranes with EAS: a – ФФ-ПВПД-Cu(II) (3:1:6); b – ФФ-ПВПД-Cu(II) (3:1:3); c – background membrane (without EAS); d- КФ-ПВПД (2:1).

Рис.1. Вологопоглинання синтезованих мембран з ЕАР: а – ФФ-ПВПД-Cu(II) (3:1:6); б – ФФ-ПВПД-Cu(II) (3:1:3); с – фонові мембрана (без ЕАР); д- КФ-ПВПД (2:1).

Для мембран, які містять у якості ЕАР ПМПК, значення ступеня набухання є більшим майже у 2 рази відносно мембран з ЕАР на основі асоціатів. Значення вологопоглинання мембран обумовлено природою ЕАР, за збільшенням ступеню набухання вони утворюють ряд асоціат < фонові мембрана < ПМПК. Набухання холостої мембрани, пояснюється фізичною сорбцією молекул води поверхнею пластифікованої мембрани. Макромолекули ПВПД з водою утворюють полімер-гідратний комплекс [36], формується надмолекулярна структура з особливими властивостями [37], з різним співвідношенням полярних та неполярних частин на одиничний фрагмент полімеру. При введенні іонів металів змінюється гідратація макромолекули ПВПД, ланка макромолекули зазнає конформаційних перетворень, [36]. Макромолекули ПВПД створюють тунелі [38] або порожнини, де розміщуються комплексні частинки та акумулюється додаткова вода за рахунок другого координаційного шару.

Співвідношення компонентів в ЕАР, природа органічної речовини та іону металу впливають на ступінь вологопоглинання. Найбільша ступінь вологопоглинання спостерігається для мембран на основі ЕАР, в якій кількість органічного реагенту мінімальна, а йонів металу максимальна у перерахунку на 1 моль ПВПД. Це обумовлено руйнуванням міжмолекулярних зв'язків під дією йонів металу згідно з [39]. При збільшенні вмісту органічного реагенту вологопоглинання зменшується пропорційно, можливо внаслідок утворення внутрішньомолекулярних зв'язків [39].

Вологопоглинання зменшується зі зростанням молекулярної маси органічного реагенту, що входить до складу асоціату, утворюючи наступний ряд: КФ ($M_r = 408$) < СТ ($M_r = 351$) < МЧ ($M_r = 291$).

Сорбція ПВПД поверхнею синтезованих мембран із водного розчину. Набрякла полімерна сітка може стати проникною не тільки для малих молекул розчинника, але й для розчиненої у ньому речовини, молекули якої мають значний об'єм [40].

Результати дослідження зміни концентрації ПВПД у водному розчині за рахунок сорбції поверхнею пластифікованої мембрани наведені на рис. 2. При кондиціонуванні мембрани протягом 24 годин у водному розчині ПВПД концентрація полімеру зменшується від $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л до $6.0 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Розподілена у матричному полімері ЕАР утворює канали, карбонільні групи ПВПД виступають у якості містків для перескоку молекул води углиб каналу [8, 40].

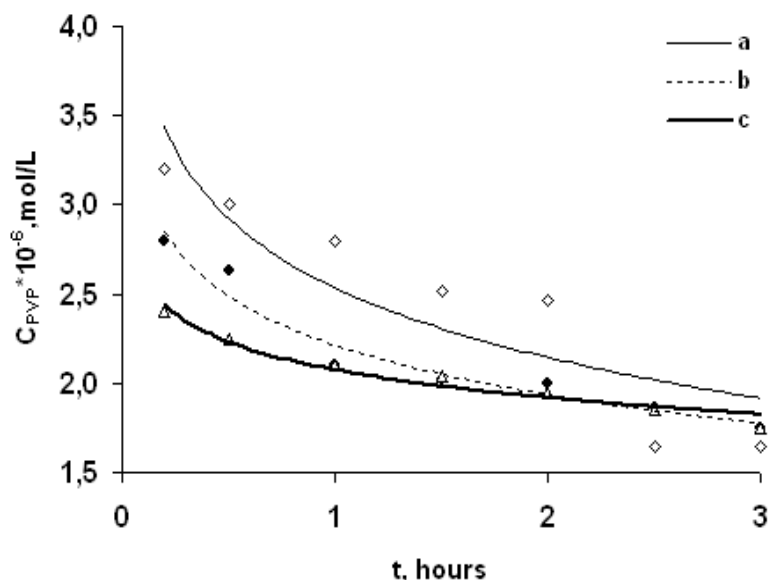


Fig. 2. Variation of PVP concentration in the solution from contact time with film membranes based on EAS (masses of membranes, g): a – BPR-PVP-U(VI) (1.005); b – SB-PVP-Cu(II) (1.003); c – CV-PVP (1.001). $C(\text{PVP}) = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, sample volume is 0.5 ml.

Рис. 2. Зміна концентрації ПВПД у розчині від часу контакту з плівковими мембранами на основі ЕАР (маси мембран, г): а – БПЧ-ПВПД- U(VI) (1.005); б – СБ-ПВПД- Cu(II) (1.003); в – КФ-ПВПД(1.001). $C(\text{ПВПД}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, об'єм проби 0.5 мл.

Вплив природи ЕАР пластифікованих мембран на експлуатаційні характеристики електродів. Проведено скрінінг отриманих ЕАР С відбір за оптимальними електрохімічними та експлуатаційними характеристиками. У якості ЕАР випробували: 1) ПВПД ($M_r \approx 8.0 \cdot 10^3$): рС 4–6, $S = 28$ мВ/рС, час відгуку збільшується з кожним наступним виміром, час життя сенсору нетривалий у порівнянні з мембранами на основі ПМПК (4–5 місяців) за умов зберігання в ексікаторі; 2) БПЧ-ПВПД: рС 4–6, $S = 38$ мВ/рС, зафіксований великий дрейф потенціалу (30–50 мВ/добу); 3) асоціат СБ-ПВПД, рН 4.0: рС 6–9, $S = 22$ мВ/рС, час відгуку – 2 хвилини; 4) асоціат СБ-ПВПД, рН 10.0: непридатний у якості ЕАР, електродна функція має нелінійний характер, через 20 вимірів спостерігається втрата чутливості через вимивання асоціату з фази мембрани.

Найліпші електрохімічні та експлуатаційні характеристики виявляють сенсори на основі ПМПК. Отримана електродна функція полівінілпіролідонів сенсоров з ЕАР ПМПК та асоціатів у водних розчинах полівінілпіролідону ($M_r \approx 8.0 \cdot 10^3$) представлена на рис. 3.

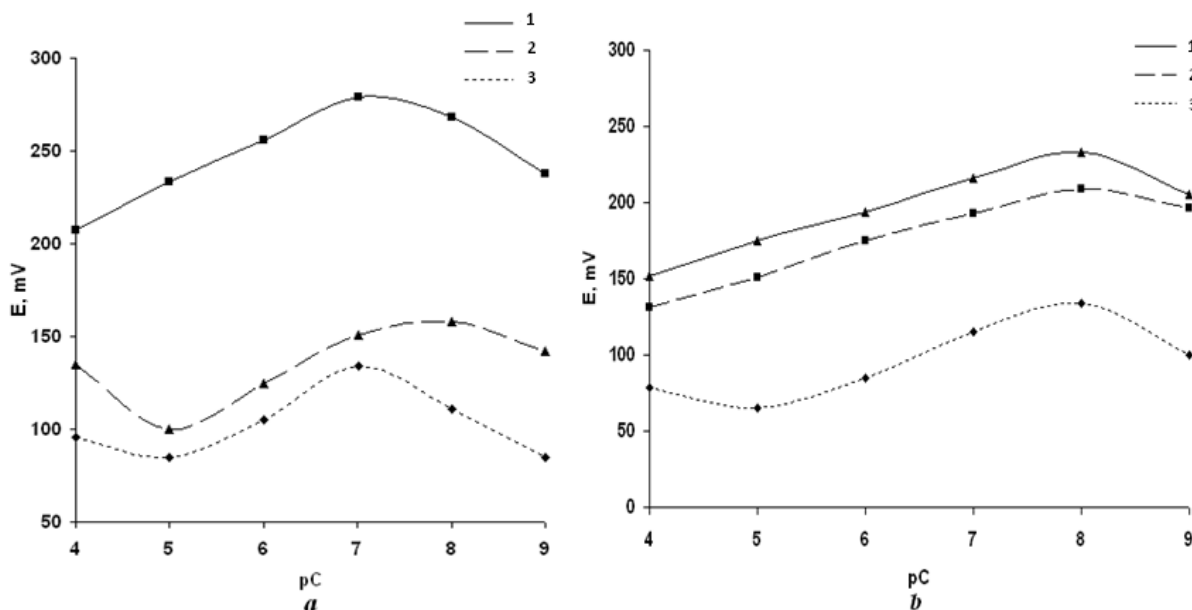


Fig. 3. Dependence of potential of sensors based on TMPC (a) and associates (b) from PVP concentration (Membrane was conditioned before using during 24 hours), EAS: (a) 1 – PhF-PVP-Sn(II); 2 – PhF-PVP-U(VI); 3 – PhF-PVP-Cu(II); (b) 1 – CV-PVP; 2 – ST-PVP; 3 – MR-PVP.

Рис. 3. Залежність потенціалу сенсорів на основі ПМПК (a) та асоціатів барвників з ПВПД (b) від концентрації ПВПД (Перед використанням мембрану кондиціювали 24 години), ЕАР: 1 – ФФ-ПВПД-Sn(II); 2 – ФФ-ПВПД-U(VI); 3 – ФФ-ПВПД- Cu(II); (b) 1 – КФ-ПВПД; 2 – СТ-ПВПД; 3 – МЧ-ПВПД.

Виготовлені сенсори на основі ПМПК: ФФ-ПВПД-Sn (II), ФФ-ПВПД-U (VI) та СБ-ПВПД-Cu (II) – мають крутизну електродної функції 25 мВ/рС. Лінійна залежність потенціалу від концентрації полімеру спостерігається в інтервалі 5–7 рС. Сенсори з ЕАР МЧ-ПВПД, СТ-ПВПД та КФ-ПВПД мають крутизну електродної функції 20–25 мВ/рС залежно від природи ЕАР, робочий діапазон 4–8 рС. Час відгуку сенсорів не перевищує 1 хв. Вплив компонентів, що складають матрицю мембрани, можна повністю виключити (для фоновієї мембрани $S = 5-8$ мВ/рС). Оптимальний час кондиціювання синтезованих ПВХ-мембран становить 24 години.

Розроблені полівінілпіролідон-селективні електроди задовольняють вимогам, що висувуються до хімічних сенсорів: тривалий строк служби, простота виготовлення та дешевизна, експресність визначення.

Вплив складу внутрішнього та зовнішнього розчинів на електродно-аналітичні характеристики сконструйованих полімер-селективних електродів. Двохфазні системи ПВПД-неорганічна сіль є перспективними для виділення протеїнів, ензимів, нуклеїнових кислот, іонів металів, молекул барвників та лікарських препаратів [41–43]. Для поліпшення електродно-аналітичних характеристик сенсорів застосовували різні склади внутрішнього та зовнішнього розчинів. Збільшували іонну силу розчинів додаванням неорганічних солей NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃, Na₂SO₄ у: 1) внутрішній розчин; 2) зовнішній розчин; 3) в обидва розчини (табл. 2).

Table 2

Electro – chemical characteristics of constructed sensors

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики сконструйованих сенсорів

ЕАР	Внутрішній розчин	Зовнішній розчин	рС	S , мВ/рС
СТ-ПВПД	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	4–8	20
СТ-ПВПД	ПВПД+0.1 М Na ₂ SO ₄	ПВПД+0.1 М Na ₂ SO ₄	5–7	28
МЧ-ПВПД	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	5–8	23
МЧ-ПВПД	ПВПД+0.1 М KCl	ПВПД	7–9	15
КФ-ПВПД	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	4–8	20
КФ-ПВПД	ПВПД+0.1 М KCl	ПВПД	4–6	18
ФФ-ПВПД-U(VI)	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	4–7	24
ФФ-ПВПД-U(VI)	ПВПД+0.1 М KCl	ПВПД	4–6	20
БПЧ-ПВПД-U(VI)	ПВПД+0.1 М NaCl	ПВПД+0.1 М NaCl	5–7	15
ФФ-ПВПД-Sn(II)	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	5–7	24

СБ-ПВПД-Cu(II)	ПВПД+1 М KSCN	ПВПД	5-7	25
СБ-ПВПД-Cu(II)	ПВПД+0.1 М KCl	ПВПД+0.1 М KCl	4-6	28

Поліпшення електродно-аналітичних характеристик спостерігалось у випадках використання ЕАР: СТ-ПВПД у присутності 0.1 М Na₂SO₄ у внутрішньому та зовнішньому розчинах (рС 5-7; S = 28 мВ/рС); СБ-ПВПД-Cu (II) у присутності 0.1 М KCl у внутрішньому та зовнішньому розчинах (рС 4-6; S = 28 мВ/рС).

Найкращі електродно-аналітичні характеристики отримані для сенсорів на основі ПМПК при використанні внутрішнього розчину на фоні 1 моль/л KSCN (рС 4-7; S = 24-25 мВ/рС), які використали для аналізу реальних зразків.

Методом окремих розчинів визначені коефіцієнти селективності до неорганічних та органічних компонентів зразків напоїв. Для мембрани на основі ПМПК з ЕАР Sn (II)-ПВПДФФ К_{сел} складають (заважаючий компонент): 2.0·10⁻⁴ (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻); 1.0·10⁻³ (Cu²⁺, глюкоза, цукроза); 1.0·10⁻² (NH₄⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, цитратна кислота, тартратна кислота); 6.0·10⁻² (Pb²⁺, CH₃COO⁻, етанол); 9.0·10⁻² (Fe³⁺).

Визначення харчової добавки Е 1201 в алкогольних та безалкогольних напоях за допомогою полівінілпіролідон-селективних сенсорів. Розроблена методика прямого потенціометричного визначення харчової добавки Е-1201 в алкогольних та безалкогольних напоях з використанням розроблених потенціометричних сенсорів (ЕАР: МЧ-ПВПД, СТ-ПВПД, СБ-ПВПД-Cu(II), ФФ-ПВПД-Sn(II), ФФ-ПВПД-U (VI)).

Аліквоту 5 мл зразку вносили у термостійку склянку та випарювали на водяній бані до сухого залишку, який розчиняли у невеликій кількості дистильованої води, переносили у пікнометр ємністю 5 мл, доводили до мітки дистильованою водою. Далі зразок об'ємом 5 мл вносили у пікнометр ємністю 10 мл та доводили до мітки дистильованою водою, потім кількісно переносили в електрохімічну комірку з системою електродів: потенціометричний сенсор, селективний до Е-1201, як індикаторний, і хлоридсрібний – як електрод порівняння. За допомогою іономеру ЕВ-74 вимірювали електрорушійну силу. Правильність отриманих результатів перевірена методом добавок (табл. 3).

До переваг запропонованої методики прямого потенціометричного визначення харчової добавки Е-1201 слід віднести: низьку межу визначення (1·10⁻⁸ М), експресність (2-5 хв) та відсутність складних етапів пробопідготовки.

Розроблені потенціометричні сенсори можна використовувати у лабораторіях для контролю якості харчових продуктів, зокрема алкогольних та безалкогольних напоїв, на вміст харчової добавки Е-1201.

Table 3

PVP determination results in strong and soft drinks by method of additions (P=0.95; n=3)

Таблиця 3

Результати визначення вмісту ПВПД в алкогольних та безалкогольних напоях методом добавок (P=0.95; n=3)

Марка	ЕАР	Введено С, моль/л	Знайдено, моль/л	S _r
Яблучний сік				
«Sandora»	СБ-ПВПД-Cu(II)	0	$(1.02 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$	0.065
		$5.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.43 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	0.041
		$1.00 \cdot 10^{-6}$	$(2.02 \pm 0.19) \cdot 10^{-6}$	0.038
«Наш сік»	МЧ-ПВПД	0	$(1.27 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.060
		$5.00 \cdot 10^{-8}$	$(1.67 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.046
		$1.00 \cdot 10^{-7}$	$(2.13 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.036
«Сандорік»	ФФ-ПВПД-Sn(II)	0	$(9.67 \pm 1.90) \cdot 10^{-8}$	0.079
		$5.00 \cdot 10^{-8}$	$(1.46 \pm 0.16) \cdot 10^{-7}$	0.044
		$1.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.92 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.040
Пиво світле				
«Оболонь»	ФФ-ПВПД-U(VI)	0	$(1.00 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.075
		$5.00 \cdot 10^{-8}$	$(1.57 \pm 0.19) \cdot 10^{-7}$	0.049
		$1.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.98 \pm 0.14) \cdot 10^{-7}$	0.030
«Чернігівсь- ке»	МЧ-ПВПД	0	$(1.00 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	0.050
		$5.00 \cdot 10^{-6}$	$(1.52 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	0.038
		$1.00 \cdot 10^{-5}$	$(1.98 \pm 0.19) \cdot 10^{-5}$	0.039
«Золота бочка	СТ-ПВПД	0	$(4.95 \pm 0.54) \cdot 10^{-7}$	0.044
		$2.50 \cdot 10^{-7}$	$(7.43 \pm 0.68) \cdot 10^{-7}$	0.037
		$5.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.06 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$	0.032
Напівсухе червоне вино				

«Піросмані»	ФФ-ПВПД-Sn(II)	0	$(9.67 \pm 1.41) \cdot 10^{-7}$	0.059
		$5.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.46 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$	0.031
		$1.00 \cdot 10^{-6}$	$(2.00 \pm 0.19) \cdot 10^{-6}$	0.038
Коньяк				
«Александрійський»	СБ-ПВПД-Cu(II)	0	$(1.05 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	0.038
		$5.00 \cdot 10^{-7}$	$(1.53 \pm 0.19) \cdot 10^{-6}$	0.050
		$1.00 \cdot 10^{-6}$	$(2.04 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$	0.030

Висновки

Асоціати полівінілпіролідону та потрійні метало-полімерні комплекси є задовільними електродно-активними речовинами ПВПД-селективних сенсорів. Інтервал лінійності $1 \cdot (10^{-7} - 10^{-4})$ моль/л, крутизна електродної функції складає 20–25 мВ/рС залежно від природи ЕАР. Перевагами запропонованих сенсорів є тривалий строк служби (до 12 місяців), простота виготовлення та дешевизна, достатня селективність до органічних та неорганічних компонентів зразку ($K_{\text{сел}}$ в інтервалі $2 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-2}$), низька межа визначення ($1 \cdot 10^{-8}$ М), експресність (2–5 хв) та відсутність складних етапів пробопідготовки.

Бібліографічні посилання

- [1] Коренман, Я. И. Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров / Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. 46, N 4. – С. 34–42.
- [2] Товстенко, Ю. В. Аналітичний моніторинг вмісту окситетрацикліну гідрохлориду в молочних продуктах електрохімічними методами / Ю. В. Товстенко, Т. М. Деркач, В. І. Ткач // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т. 3, N 2. – С. 191–201.
- [3] Пашина, О. В. Визначення штучного підсолоджувача аспартам (харчова добавка Е-951) методом прямої потенціометрії / О. В. Пашина, В. І. Ткач // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, N13. – С.143–152.
- [4] Ткач, В. І. Електрохімічний аналіз нітрогеновмісних органічних лікарських та біоактивних речовин з використанням гетерополіаніонів структури Кеггіна як аналітичних реагентів / В. І. Ткач, І. М. Мага, О. В. Болотін. – Ужгород: Видавництво В. Падяка, 2012. – 218 с.
- [5] Панасюк, Н. Застосування гетерополікіслот структури Кеггіна для іонометричного визначення рибофлавіну / Н. Панасюк, Я. Ткаченко, В. Ткач // Вісн. Львівського ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 208–215.
- [6] Chmilenko, F. A. Potentiometric sensors for the determination of water-soluble polyelectrolytes / F. A. Chmilenko, I. V. Korobova, O. V. Mikulenko // J. of Analyt. Chem. – 2008. – Vol. 63, N 6. – P. 590–595.
- [7] Chmilenko, F. A. Potentiometric membrane sensors for polyvinylpyrrolidone determination / F. A. Chmilenko, I. V. Korobova, O. V. Gurtovaya, T. S. Chmilenko // Talanta. – 2009. – Vol. 78, N 4–5. – P. 1259–1265.
- [8] Чмиленко, Т. С. Потенциометрические сенсоры для определения высокомолекулярного поливинилпирролидона / Т. С. Чмиленко, Е. В. Маторина, Ф. А. Чмиленко // Методы и объекты химического анализа. 2013. – Т. 8, N 2. – С.63–71.
- [9] Чмиленко, Ф. О. Іонометричне визначення високомолекулярного полівінілпіролідону / Ф. О. Чмиленко, К. В. Маторіна, І. В. Коробова, О. В. Мікуленко // Вопр. химии и хим. тех. – 2009. – N 2. – С.91–95.
- [10] Чмиленко, Т. С. Сенсоры с потенциометрической регистрацией аналитического сигнала на основе ассоциатов и тройных металлополимерных комплексов с поливинилпирролидоном как электродно-активных веществ мембран / Т. С. Чмиленко, Е. В. Маторина, Ф. А. Чмиленко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – N4 (2). – С. 277–279.
- [11] Чмиленко, Ф. О. Потрійні металополімерні комплекси як електродно-активні компоненти пластифікованих мембран іон-селективних електродів / Ф. О. Чмиленко, К. В. Маторіна, Т. С. Чмиленко // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2011. – Т.19, вип. 17. – С.129–135.
- [12] Kharitonov, S. V. Ion-selective electrodes in medicinal drug determination / Kharitonov S. V. // Russ. Chem. Rev. – 2007. – Vol. 76, N 4. – P. 361–396.
- [13] Михельсон, К. Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы / К. Н. Михельсон // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. 52, N 2. – С. 30–36.
- [14] Чмиленко, Ф. О. Спектрофотометричне визначення полівінілпіролідону та полівінілового спирту за допомогою катіонних барвників / Ф. О. Чмиленко, К. В. Маторіна, К. С. Бурмістров // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2012. – N 5. – С. 119–124.
- [15] Yu, L. Fluorescence quenching reaction of polyvinylpyrrolidone-eosin Y system for the determination of polyvinylpyrrolidone / L. Yu, Z. Liu, X. Hu, L. Kong // J. Fluoresc. – 2010. – Vol. 20 – P. 733–738.
- [16] Chadna, R. Analytical techniques used to characterize drug – polyvinylpyrrolidone systems in solid and liquid states / R. Chadna, V. K. Kapoor, A. Kumar // J. Sci. Ind. Res. India. – 2006. – Vol. 65. – P. 459–469.
- [17] Чмиленко, Ф. О. Водорозчинні полімери як аналітичні реагенти / Ф. О. Чмиленко, Л. П. Жук, Т. С. Чмиленко, О. В. Мікуленко, Терещенко О. В. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – N 6. – С. 31–42.
- [18] Lihong, Y. U. Fading Spectrophotometric Method for the Determination of Polyvinylpyrrolidone with Eosin Y / Y. U. Lihong, L. I. U. Zhongfang, L. I. U. Shaopu, H. U. Xiaoli, L. I. U. Linfeng // Chinese J. of Chem. – 2009. – Vol. 27, is. 8. – P.1505–1509.
- [19] Sadao, M. Calibration of size exclusion chromatography columns for molecular weight determination of polyacrylonitrile and PVP in N,N-dimethylformamide / M. Sadao // Anal. Chem. – 1983. – Vol. 55, N 14. – P. 2414–2416.

- [20] Чмиленко, Ф. О. Розподіл за молекулярними масами зразків полівінілпіролідону, визначений методом вискоєфективної рідинної хроматографії / Ф. О. Чмиленко, О. В. Мікуленко, Т. С. Чмиленко, В. С. Більчук // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2005. – N4. – С.12–15
- [21] Beneito-Cambra, M. Characterization and determination of poly(vinylpyrrolidone) by complexation with an anionic azo-dye and nonequilibrium capillary electrophoresis / M. Beneito-Cambra, J. M. Herrero-Martínez, G. Ramis-Ramos // *J. Chromatogr.: A.* – 2009. – Vol. 1216, N 51. – P. 9014–9021.
- [22] Takagishi, T. Interaction of poly(vinylpyrrolidone) with the hydrophobic fluorescent probe, 2-p-toluidinylaphthalene-6-sulfonate / T. Takagishi, G. Naoi, N. Kuroki // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* – 1977. – Vol. 15. – P.2789–2790.
- [23] Ovsepyan, A. M. Determination of polyvinylpyrrolidone in aqueous solutions by IR-spectrophotometric and spectrofluorimetric methods / A. M. Ovsepyan, V. V. Kobyakov, V. I. Dubrovin, V. P. Panov // *Pharm. Chem. J.* – 1978. – Vol. 12, N 11. P. 1517–1520.
- [24] Antić, V. V. Quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) by continuous-flow off-line pyrolysis-GC/MS/ V. V. Antić, M. P. Antić, A. Kronimus, K. Oing, J. Schwarzbauer // *J. Analyt. Applied Pyrolysis.* – 2011. – Vol. 90, is. 2. – P. 93–99.
- [25] Ericsson, I. Trace determination of high molecular weight polyvinylpyrrolidone by pyrolysis-gas chromatography / I. Ericsson, L. Ljunggren // *J. Analyt. And Applied Pyrolysis.* – 1990. – Vol. 17, is. 3. – P. 251–260.
- [26] Tavlarakis, P. Determination of Total Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Ophthalmic Solutions by Size Exclusion Chromatography with Ultraviolet-visible Detection / P. Tavlarakis, J. J. Urban, N. Snow // *J. Chromatogr. Sci.* – 2010. – Vol. 49, is. 6. – P. 457–462.
- [27] Сидельковская, Ф. А. Химия винилпирролидона и его полимеров / Ф. А. Сидельковская. – М.: Наука, 1970. – 110 с.
- [28] Скрипчук, В. Г. Методы определения водорастворимых синтетических полимеров – полиакриламида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона / В. Г. Скрипчук, А. И. Козубовский // *Журн. аналит. химии.* – 1987. – Т.42, N 3. – С. 389–397.
- [29] Кирш, Ю. Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды / Ю. Э. Кирш. – М.: Наука, 1998. – 252 с.
- [30] Verdier, E. Quantitative definition of polyvinylpyrrolidone by the method of electric adsorption / E. Verdier, J. Piro, F. Montelongo // *Talanta.* – 1971. – Vol.18, N 12. – P. 1237–1241.
- [31] Чмиленко, Ф. О. Експрес – контроль вмісту фізіологічно – активного полімеру полівінілпіролідону з перспективою використання в космічних умовах / Ф. О. Чмиленко, К. В. Маторіна, Т. С. Чмиленко // *Екологія та ноосферологія.* – 2009. – Т. 20, N 1–2. – С. 71–77.
- [32] Zorin, I. Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolyte-surfactant complex/ I. Zorin, T. Scherbinina, P. Fetin, I. Makarov, A. Bilibin // *Talanta.* – 2014. – Vol. 130. – P. 177–181.
- [33] Суберляк, О. В. Модифіковані полівінілпіролідом поліамідні мембрани / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран // *Наук. записки НАУКМА «Хімічні науки і технології».* – 2006. – Т.55. – С.19–23.
- [34] Kirsh, Yu. E. Perfluorinated carbon-chain copolymers with functional groups and cation exchange membranes based on them: synthesis, structure and properties /Yu. E. Kirsh, S. A. Smirnov, Yu. M. Popkov, S. F. Timashev // *Russ. Chem. Rev.* 1990. – Vol. 59, N 6. – P. 560–574.
- [35] Герасименко, К. О. Пленочные сульфокислотные полиамиды, армированные микропористыми сепараторами / К. О. Герасименко, О. В. Черваков, Ю. М. Кобельчук // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – N 2. – С. 68–71.
- [36] Balasubramanian, D. Metal-ligand interactions / D. Balasubramanian, B. Mirsa. – Boston: Dordrecht, 1977. – 157 p.
- [37] Lyashchenko, A. K. Dielectric Relaxation Characteristics of Water in Water-Polyvinyl Alcohol and Water-Polyvinylpyrrolidone Mixed Solvents / A. K. Lyashchenko, A. S. Lileev, T. A. Pollitskaya, A. A. Ostroushko // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2001. – Vol. 75, N 2. – P. 202–262.
- [38] Ostroushko, A. A. Phase Relations in the Lanthanum Nitrate-Poly(vinyl Alcohol)-Water System / A. A. Ostroushko, V. I. Minyaev // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 48, N 11. – P. 1728–1731.
- [39] Помогайло, А. Д. Макромолекулярные металлохелаты / А. Д. Помогайло, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
- [40] Ostroushko, A. A. Electrochemical and Electrophysical Parameters of Polymer-Salt Compositions Based on Poly(vinyl Alcohol) and Ammonium Heptamolybdate / A. A. Ostroushko, M. Yu. Sennikov, E. L. Gerasimova // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 50, N 3. – P. 428–433.
- [41] Fernandes, Sh. Affinity extraction of dye- and metal ion-binding proteins in polyvinylpyrrolidone-based aqueous two-phase system / Sh. Fernandes, H. -S. Kim, R. Hatti-Kaul // *Protein Express. Purific.* – 2002. – Vol. 24, is. 3. – P. 323–328.
- [42] Sadeghi, R. Vapor-liquid equilibria of the polyvinylpyrrolidone + (NH₄)₂SO₄ + H₂O system at different temperatures / R. Sadeghi // *Fluid Ph. Equil.* – 2005. – Vol. 233, is. 2. – P.176–183.
- [43] Sadeghi R. Measurement and correlation of phase equilibria for several PVP + salt aqueous two-phase systems at 303.15K / R. Sadeghi // *Fluid Ph. Equil.* – 2005. – Vol. 237, is. 1–2. – P. 40–47.

References

- [1] Korenman, Ya. I., & Kuchmenko, T. A. (2002) [Approaches for food products analyses. Development of mass-sensitive sensors]. *Rosyiskiy Khimicheskii Zhurnal – Russian Chemical Journal*, 46(4), 34–42 (in Russian).
- [2] Tovstenko, Yu. V., Derkach, T. M., & Tkach, V. I. (2008) [Analytical monitoring of oxytetracycline hydrochloride content in milk products by electrochemical methods]. *Metody i obekty khymicheskoho analiza – Methods and objects of chemical analysis*, 3(2)191–201 (in Ukrainian).
- [3] Pashyna, O. V., & Tkach, V. I. (2012) [Determination of syntetic sweetener aspartame (food addition E-951) by direct potentiometry]. *Metody i obekty khymicheskoho analiza – Methods and objects of chemical analysis*, 7(13), 143–152 (in Ukrainian).
- [4] Tkach, V. I., Maha, I. M., & Bolotyn, O. V. (2012) [Electrochemical analysis of nitrogen containing organic pharmaceutical and bioactive substances with the using heteropolyanions of Keggin structure as analytical reagents]. Uzhgorod, Ukraine: Publishing of V. Podiaka [in Ukrainian].
- [5] Panasyuk, N., Tkachenko, Ya., & Tkach, V. (2012) [Using of heteropolyacids of Keggin structure for the ionometric determination of riboflavin]. *Visn. L'viv. Univer.: Khim. – Bull. Lviv. Univer.: Chem.*, (53), 208–215 [in Ukrainian].

- [6] Chmilenko, F. A., Korobova, V. I., & Mikulenko, O. V. (2008) Potentiometric sensors for determination of water-soluble polyelectrolytes. *J. of Analyt. Chem.*, 63(6), 645–650.
- [7] Chmilenko, F. A., Korobova, I. V., Gurtovaya, O. V., & Chmilenko, T. S. (2009) Potentiometric membrane sensors for polyvinylpyrrolidone determination. *Talanta*, 78(4-5), 1259–1265.
- [8] Chmilenko, T. S., Matorina, K. V., & Chmilenko, F. A. (2013) [Potentiometric sensors for determination of high-molecular polyvinylpyrrolidone]. *Metody i obekty khymicheskoho analiza - Methods and objects of chemical analysis*, 8(2), 63–71 [in Russian].
- [9] Chmilenko, F. O., Matorina, K. V., Korobova, I. V., & Chmilenko, T. S. (2009) [Ionometric determination of higher molecular fractions of polyvinylpyrrolidone]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 91–95 [in Ukrainian].
- [10] Chmilenko, T. S., Matorina, K. V., & Chmilenko, F. A. (2011) [Sensors with potentiometric registration bases on associates and triple metal-polymeric complexes with polyvinylpyrrolidone as electrode-active substances of membranes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (4/2), 277–279 [in Russian].
- [11] Chmilenko, T. S., Matorina, K. V., & Chmilenko, F. A. (2011) [Triple metal-polymeric complexes as electrode-active components of plastificated membranes of ion-selective electrode]. *Visn. Dnipropetr. Univer.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univer.: Chem.* 19(3/1), 129–135 [in Ukrainian].
- [12] Kharitonov, S. V. (2007) Ion-selective electrodes in medicinal drug determination. *Russ. Chem. Rev.*, 76(4), 361–396.
- [13] Mikhelson, K. N. (2008) Electrochemical sensors basis on ionophores: current state, trends, perspectives. *Ros. Khim. Zhurn.*, 52(2), 30–36.
- [14] Chmilenko, T. S., Matorina, K. V., & Burmistrov, K. S. (2012) [Spectrophotometric determination of polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol with the help of cationic dyes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (5), 119–124 [in Ukrainian].
- [15] Yu, L., Liu, Z., Hu, X., Kong, L., & Liu, S. (2010) Fluorescence quenching reaction of polyvinylpyrrolidone-eosin Y system for the determination of polyvinylpyrrolidone. *J. Fluoresc.*, 20, 733–738.
- [16] Chadna, R., Kapoor, V. K., & Kumar, A. (2006) Analytical techniques used to characterize drug – polyvinylpyrrolidone systems in solid and liquid states. *J. of Scientific & Industrial Research*, 65, 459–469.
- [17] Chmilenko, F. O., Zhuk, L. P., Chmilenko, T. S., Mikulenko, O. V., & Tereshenko, O. V. (2005) [Water-soluble polymers as analytical reagents]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (6), 31–42 [in Russian].
- [18] Lihong, Y. U., Zhongfang, L. I. U., & Shaopu, L. I. U. (2009) Fading Spectrophotometric Method for the Determination of Polyvinylpyrrolidone with Eosin Y. *Chinese J. of Chem.*, 27(8), 1505–1509.
- [19] Sadao, M. (1983) Calibration of size exclusion chromatography columns for molecular weight determination of polyacrylonitrile and PVP in N,N-dimethylformamide. *Anal. Chem.*, 55(14), 2414–2416.
- [20] Chmilenko, F. O., Mikulenko, O. V., Chmilenko, T. S., & Bilchuk, V. S. (2005) [Polyvinylpyrrolidone spaces distribution for molecular mass determined by high liquid chromatography]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (4), 12–15 [in Russian].
- [21] Beneito-Cambra, M., Herrero-Martínez, J. M., & Ramis-Ramos, G. (2009) Characterization and determination of poly(vinylpyrrolidone) by complexation with an anionic azo-dye and nonequilibrium capillary electrophoresis. *J. of Chromatogr. A*, 1216(51), 9014–9021.
- [22] Takagishi, T., Naoi, G., & Kuroki, N. (1977) Interaction of poly(vinylpyrrolidone) with the hydrophobic fluorescent probe, 2-p-toluidinylnaphthalene-6-sulfonate. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 15, 2789–2790.
- [23] Ovsepyan, A. M., Kobayakov, V. V., Dubrovin, V. I., & Panov, V. P. (1978) Determination of polyvinylpyrrolidone in aqueous solutions by IR-spectrophotometric and spectrofluorimetric methods. *Pharm. Chem. J.*, 12(11), 1517–1520.
- [24] Antić, V. V., Antić, M. P., & Kronimus, A. V. (2011) Quantitative determination of poly(vinylpyrrolidone) by continuous-flow off-line pyrolysis-GC/MS. *J. Analyt. Applied Pyrolysis*, 90(2), 93–99.
- [25] Ericsson, I., & Ljunggren, L. (1990) Trace determination of high molecular weight polyvinylpyrrolidone by pyrolysis-gas chromatography. *J. Analyt. Applied Pyrolysis*, 17(3), 251–260.
- [26] Tavlarakis, P., Urban, J. J., & Snow, N. (2010) Determination of Total Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Ophthalmic Solutions by Size Exclusion Chromatography with Ultraviolet-visible Detection. *J. Chromatogr. Sci.*, 49(6), 457–462.
- [27] Sidelkovskaya, F. A. (1970) [Chemistry of polyvinylpyrrolidone and its polymers]. Moscow, USSR: Nauka [in Russian].
- [28] Skripchuk, V. G., & Kozubovskiy, A. I. (1987) [Methods of water soluble synthetic polymers – polyacrylamide, polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidone]. *J. of Analyt. Chem.*, 42(3), 389–397.
- [29] Kirsh, U. E. (1998) [Poly – N- vinylpyrrolidone and other poly-N-vinylamides]. Moscow, Russian Federation: Nauka [in Russian].
- [30] Verdier, E., Piro, J., & Montelongo, F. (1971) [Quantitative definition of polyvinylpyrrolidone by the method of electric adsorption]. *Talanta*, 18(12), 1237–1241.
- [31] Chmilenko, F. O., Matorina, K. V., Chmilenko, T. S. (2009) [Express – control of physiological – active polymer polyvinylpyrrolidone contain with perspective to using in space conditions]. *Ecologia i noospherologia – Ecology and Noospherology*, 20(1 – 2), 71–77.
- [32] Zorin, I., Scherbinina, T., & Fetin, P. (2014) Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolyte-surfactant complex. *Talanta*, 130, 177–181.
- [33] Suberlyak O. V., Melnik Yu. Ya., & Baran N. M. (2006) [Polyamide membranes modified by polyvinylpyrrolidone]. *Nuk. Zapyski NaUKMA «Khimichni nauki i tekhnologiy» – Science Notes NaUKMA «Chemical Sciences and Technology»*, 55, 19–23.
- [34] Kirsh, Yu. E., Smirnov, S. A., Popkov, Yu. M., & Timashev, S. F. (1990) Perfluorinated carbon-chain copolymers with functional groups and cation exchange membranes based on them: synthesis, structure and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 59(6), 560–574.
- [35] Gerasimenko, K. O., Chervakov, O. V., & Kobelchuk, U. M. (2009) [Film sulfonic acid polyamides reinforced by microporous separators]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii –Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 68–71.
- [36] Balasubramanian, D., & Mirsa, B. (1977) *Metal-ligand interactions*. Boston: Dordrecht.

- [37] Lyashchenko, A. K. , Lileev, A. S., Pollitskaya, T. A., & Ostroushko, A. A. (2001) Dielectric Relaxation Characteristics of Water in Water–Polyvinyl Alcohol and Water–Polyvinylpyrrolidone Mixed Solvents. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 75(2), 202–262.
- [38] Ostroushko, A. A., & Minyaev, V. I. (2003) Phase Relations in the Lanthanum Nitrate–Poly(vinyl Alcohol)–Water System. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 48(11), 1728–1731.
- [39] Pomogaylo, A. D., & Uhlyand, I. E. (1991) *Macromolecular metal–chelates*. Moskow, Russian Federation: Khimia [in Russian].
- [40] Ostroushko, A. A., Sennikov, M. Yu., & Gerasimova, E. L. (2005) Electrochemical and Electrophysical Parameters of Polymer–Salt Compositions Based on Poly(vinyl Alcohol) and Ammonium Heptamolybdate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 50(3), 428–433.
- [41] Fernandes, Sh., Kim, H.–S., & Hatti-Kaul, R. (2002) Affinity extraction of dye- and metal ion-binding proteins in polyvinylpyrrolidone-based aqueous two-phase system. *Protein Express. Purific.*, 24(3), 460–469.
- [42] Sadeghi, R. (2005) Vapor–liquid equilibria of the polyvinylpyrrolidone + (NH₄)₂SO₄ +H₂O msystem at different temperatures. *Fluid Ph. Equil.*, 233(2), 176–183.
- [43] Sadeghi, R. (2005) Measurement and correlation of phase equilibria for several PVP + salt aqueous two-phase systems at 303.15K. *Fluid Ph. Equil.*, 237(1–2), 40–47.